



正

請

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 48- 80610
⑬公開日 昭48.(1973) 1029
⑭特願昭 47-11835
⑮出願日 昭47.(1972) 2.3
審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

6579 41

2A3C116

(2,000円) 昭和 年 47. 2. -3 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称

ジルコニア鑄造耐火物

2. 発明者

東京都江東区北砂 5丁目20番1号
東芝モノフラックス株式会社内
伊 藤 正 策
(ほか1名)

3. 特許出願人

東京都江東区北砂 5丁目20番1号
東芝モノフラックス株式会社
代表者 伊 藤 正 策



4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル
〒 105 電話 03 (502) 3181 (大代表) 伊藤正策
氏名 (5847) 弁理士 鈴 江 武 彦
(ほか 3 名)

明 細 書

1. 発明の名称

ジルコニア鑄造耐火物

2. 特許請求の範囲

ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 および B_2O_3 を含有し、

I) ZrO_2 が全耐火物組成量の 82 ないし 90 % であり、かつ $ZrO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$ の含量に対して 84 ないし 92.4 %、

II) $ZrO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$ の含量が全耐火物組成量の 96 % 以上、

III) Al_2O_3 と SiO_2 との比 (Al_2O_3 / SiO_2) が 0.5 以下、

IV) B_2O_3 が全耐火物組成量に対し、0.1 ないし 1 %

であることを特徴とするジルコニア鑄造耐火物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は従来のジルコニア鑄造耐火物と比較して、極めて高い割合でジルコニア (ZrO_2) を含有する鑄造耐火物に関する。

ジルコニア鑄造耐火物は耐食性の大きい耐火

材として重用されるが、従来から市販されているジルコニア質鑄造耐火物としては ZrO_2 の含量が最大 41 % 程度であり、熔融ガラス等に対する耐食性などの面で未だ十分でなく、さらに高い ZrO_2 含有率のジルコニア鑄造耐火物の出現が望まれていた。これに対し最近、比較的高い ZrO_2 含有率を有するジルコニア鑄造耐火物が提案されているが (特公昭 44-17747 号参照)、その場合も ZrO_2 含有率は最大 55 % に過ぎない。

このように従来から高ジルコニア含有鑄造耐火物が製造されなかつた理由としては、 ZrO_2 が単斜晶系の場合に 1100℃ 近辺で異常な膨脹および収縮が起るためである。そのためジルコニア焼成耐火物の場合には CaO , MgO , Y_2O_3 などを添加して安定化 (等軸晶系化) または部分安定化することがおこなわれてきた。

しかし CaO , MgO , Y_2O_3 を ZrO_2 に添加して熔融鑄造した場合、その鑄造物は極めて崩解し易い亀裂の多いものしか得られない。その理

由は安定化または部分安定化された ZrO_2 の膨脹係数が極めて大きいことに起因しているものと考えられる。

この発明はジルコニア含有率を著るしく高くすることによつて耐食性を改良するとともに、かつ亀裂の生ずる虞れなく製造し得る耐火性の良好なジルコニア鑄造耐火物を提供することを目的とする。

さらにこの発明の他の目的はガラス熔解炉に使用された場合でも該ガラスを着色せしめる虞れのない高ジルコニア鑄造耐火物を提供することである。

しかして、この発明はジルコニア鑄造組成中に適量の Al_2O_3 、 SiO_2 および B_2O_3 を添加することによつて、ジルコニア鑄造物中に適度のガラス質相を形成させ、これによつて前記 $1100^\circ C$ 附近で起るジルコニアの膨脹、収縮を吸収して、該鑄造物に亀裂を生ぜしめず、耐食性もすぐれた高ジルコニア鑄造耐火物を製造し得ることを見出したものである。また、この発明によれば

ることになる。そのため、 ZrO_2 は ZrO_2 、 Al_2O_3 および SiO_2 の含量に対して 92.4% 以下、また鑄造組成物全量に対して 90% 以下とすることが好ましい。

Al_2O_3 、 SiO_2 および B_2O_3 の添加割合はガラス質相の質に大きく関係するものであり、たとえば ZrO_2 が上記範囲内にあつても Al_2O_3 と SiO_2 の比が亀裂発生に影響する。すなわち Al_2O_3/SiO_2 比は 0.5 以下とすることが好ましい。この比が 0.5 以上の場合はガラス質相の $1100^\circ C$ 近辺の粘性が十分でなく、亀裂の発生する虞れがある。

B_2O_3 はガラス質相の粘性を調整して亀裂発生を防止するうえで重要な働きをなすものであり、その添加量は 0.1 ないし 1% とすることが好ましい。添加量が 0.1% 以下の場合はガラス質相の粘性が十分でなく ZrO_2 、 Al_2O_3 および SiO_2 の添加量を上述の範囲内に守つても、なお亀裂を発生させる。他方 1% を超える場合には、耐火物使用時に被熔融物を汚染するおそれがあるので好ましくない。その他この発明の鑄造耐火

ガラス熔解炉に使用する場合でも前記添加物によつて該ガラスが汚染着色される虞れもない。

この発明の場合、ジルコニア含有量は従来のジルコニア鑄造耐火物の場合と比較して、極度に多いため、亀裂の発生を回避する困難性は従来に比較すると、はるかに大きいものであり、その点の改善にこの発明の大きな特徴がある。

すなわち、この発明に係わる高ジルコニア鑄造耐火物は、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 および B_2O_3 を含有し、 ZrO_2 が全耐火物組成量の 82% 以上、かつ $ZrO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$ の含量に対して 84% 以上とするが、これは荷重軟化特性の点から一般的な実用に耐えるものでなければならず、これより以下の%の場合は必然的にガラス質相の量が過多となつて、この発明の目的を達成できない。なお同様の理由から $ZrO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$ の含量は鑄造組成物全量に対し 96% 以上でなければならない。

他方、ガラス質相が過少の場合には ZrO_2 の異常膨脹、収縮を吸収し切れず、亀裂が発生す

物の特性を害しない限り他の不純物を微量含むことも差支えない。

以上述べたようにこの発明は従来の低含有率ジルコニア鑄造耐火物の製造と同様の簡単な注意によつて適度のガラス質相を生成せしめて、 $1100^\circ C$ 附近におけるジルコニアの膨脹収縮を吸収して鑄造耐火物に亀裂を生ぜしめることなく、かつ耐食性のすぐれた高ジルコニア鑄造耐火物を得ることができ、ガラス熔融用炉材、金属熔解するつば、高温化学反応炉、高周波炉用炉材、ロケットエンジン耐火材など広範囲の用途に利用することができる。

実施例

後述の原料を用い、下記表に示す組成割合混合したのち、 800 KVA 単相アーク電気炉中で熔融し、ついで内部寸法 $100 \times 800 \times 800$ の黒鉛製の鑄型に注入して鑄造し、鑄造後 8 分間放置したのち、鑄型を取除き、アルミナ粉中に埋めて徐冷した。冷却後、鑄造物の亀裂の有無、大きさを判定した。

なお、この実施例で使用したジルコニア原料は人工ジルコニアであつて、 ZrO_2 : 98.90%、 SiO_2 : 5.48%、 Al_2O_3 : 0.21%、 Fe_2O_3 : 0.14%、 TiO_2 : 0.16%、 $CaO+MgO$: 0.25%よりなるものであつた。またシリカ原料としては市販硅砂を用い、アルミナ原料としては市販バイヤーアルミナ、さらに硼酸原料として分析用試薬1級品を使用した。

表 (ジルコニア鑄造耐火物の特性)

試料番号	化 学 成 分 (%)								ZrO ₂ : SiO ₂ : Al ₂ O ₃ 間の比率 (%)					亀裂発生の有無と大小	
	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO+MgO	S=ZrO ₂ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂	ZrO ₂ /S	SiO ₂ /S	Al ₂ O ₃ /S	Al ₂ O ₃ /SiO ₂		
1	89.58	7.69	0.66	0.44	0.24	0.07	0.08	0.68	97.88	91.46	7.85	0.67	0.086	有	小
2	84.89	8.22	6.17	0.18	0.08	0.18	0.20	0.15	98.78	85.48	8.32	6.24	0.75	"	大
3	87.22	7.09	4.44	0.14	0.08	0.18	0.20	0.16	98.75	88.82	7.17	6.52	0.68	"	大
4	84.58	12.77	1.12	0.11	0.08	0.17	0.20	0.18	98.42	85.88	12.36	1.13	0.088	無	
5	86.94	10.11	1.73	0.18	0.08	0.18	0.20	0.15	98.78	88.01	10.23	1.75	0.171	"	
6	84.99	9.71	4.12	0.18	0.08	0.17	0.04	0.15	98.82	86.00	9.82	4.16	0.424	有	大
7	86.94	10.11	1.73	0.18	0.08	0.18	0.20	0.15	98.78	88.01	10.23	1.75	0.171	無	
8	86.96	8.51	3.82	0.18	0.08	0.18	0.20	0.15	98.79	88.08	8.61	3.86	0.890	"	
9	84.99	9.71	4.12	0.18	0.08	0.18	0.80	0.15	98.82	86.00	9.82	4.17	0.424	"	
10	84.88	12.77	1.12	0.11	0.08	0.17	0.20	0.18	98.72	85.92	12.98	1.13	0.088	"	
11	90.00	5.92	1.94	0.14	0.04	0.38	0.53	0.19	97.86	92.03	6.05	1.98	0.328	"	

上記表中、試料番号 Λ 1ないし8および Λ 6は本発明の範囲外のものであつて、試料1は硼酸添加量が少量のため亀裂が発生した。試料 Λ 2および Λ 8はともに $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の比が0.5以上であり、そのためガラス質相の粘性が適当でなかったものと考えられる。試料6は試料1と同様酸化硼素の添加量が不十分のため亀裂が発生した。

本発明に属する試料4および8について、内径5mm、深さ5mmのるつぼをつくり、これに硼酸ガラスカレットを入れて電気炉に装入し、1550℃で1週間保持する侵蝕試験をおこなったが、被蝕量は実質的に0であつた。また、るつぼ内のガラスは無色透明で全く着色が見られなかった。

出 願 人 東芝モノフラスクス株式会社

代理人弁理士 鈴 江 武 彦

5. 添付書類の目録

(1) 委任状	1通
(2) 明細書	1通
(3) 図面	1通
(4) 願書副本	1通

(5) 審査請求書 1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

東京都江東区北砂5丁目20番1号
東芝モノフラスクス株式会社内
鈴木 木 清

(2) 特許出願人

(3) 代 理 人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17森ビル3階
氏名 (5743) 弁理士 三 木 武 雄
住所 同 所
氏名 (6694) 弁理士 小 宮 幸
住所 同 所
氏名 (6881) 弁理士 坪 井 淳

DERWENT-ACC-NO: 1974-27732V**DERWENT-WEEK:** 197415*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD***TITLE:** High zirconia cast refractories having improved resistance to corrosion and crack-formation**PATENT-ASSIGNEE:** TOSHIBA MONOFRAX KK[TMON]**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 48080610 A	October 29, 1973	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 48080610A	N/A	1972JP-011835	February 3, 1972

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C04B35/657 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 48080610 A**BASIC-ABSTRACT:**

Cast ZrO₂ refractories consist of ZrO₂ + Al₂O₃ + SiO₂ (Al₂O₃/SiO₂ ratio is <0.5) >96, 84-92.4 ZrO₂, and 0.1-1% B₂O₃. The B₂O₃ prevents the crack formation. In an example, a ZrO₂ refractory contg. ZrO₂ 86.94, SiO₂ 10.11 Al₂O₃ 1.73, TiO₂ 0.13, Fe₂O₃ 0.03, Na₂O 0.18, B₂O₃ 0.20, and CaO + MgO 0.15% is obtd. by melting a raw mixt. of synthetic ZrO₂, silica sand, Al₂O₃ and H₃BO₃, casting in a

graphite mould, and cooling in Al₂O₃ powder without crack formation.

TITLE-TERMS: HIGH ZIRCONIA CAST REFRACTORY IMPROVE
RESISTANCE CORROSION CRACK FORMATION

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-E08; L02-E09;